

野甘草的薏苡素和白桦脂酸

李奇勋 李运昌 聂瑞麟 周俊

(中国科学院昆明植物研究所)

THE COIXOL AND BETULINIC ACID OF SCOPARIA DULCIS L.

Li Ji-xun, Li Yun-chang, Nie Rui-lin and Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

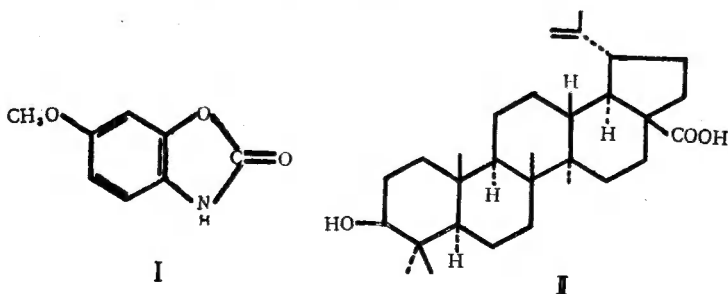
野甘草 (*Scoparia dulcis* L.) 傣族名: 牙海补乌, 是云南傣族民间用于治疗肺热咳嗽、暑热吐泻、脚气浮肿、小儿麻疹、湿疹、热疖、丹毒的药物。前人从中分离了野甘草醇 (dulciol) 和 D-甘露醇 (D-mannitol) 等成分^[1, 2]。

我们从云南德宏产的野甘草地下部分除分离到 D-甘露醇外, 还得到含量较少的薏苡素 (coixol) (I) 和含量较高的白桦脂酸 (betulinic acid) (II)。薏苡素仅在单子叶植物中存在^[3], 在双子叶植物中的分布, 尚未查到。

实 验 部 分

野甘草根粉两公斤, 乙醇提取, 回收乙醇液至小体积, 放置析出固体, 过滤, 干燥, 重38克, 将此固体以丙酮溶解, 丙酮难溶部分重24克, 溶于乙醇, 以活性炭脱色后, 浓缩结晶得到纯甘露醇20.5克。丙酮易溶部分, 回收丙酮, 溶于甲醇, 以活性炭脱色后, 浓缩结晶得白桦脂酸5.2克。除去甘露醇等的乙醇母液加三倍水, 放置, 滤去析出的沉淀物, 滤液用乙酸乙酯萃取, 回收萃取液至干, 又用热苯提取, 得薏苡素, 丙酮结晶, 得率0.8克。

甘露醇: 白色针状结晶, 熔点166—167°C (熔点未经校正, 下同), 味甜。[分析] $C_6H_{14}O$ 。计算值(%): C, 39.56; H, 7.69。实验值(%): C, 40.09; H, 7.91。与已知 D-甘露醇混合熔点不下降, IR一致。



薏苡素 (I): 橘黄色片状结晶, 熔点 $152-154^{\circ}\text{C}$ (文献^[4] $151.5-152.5^{\circ}\text{C}$)。〔分析〕 $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ 计算值(%): C, 58.18; H, 4.27; N, 8.48。实验值(%): C, 58.13; H, 4.28; N, 8.45。MS m/e : M^+ , 165; $\text{M}^+ - 15$, 150。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3460, 3160, 3100, 1780, 1635, 1492, 1452, 1441, 1318, 1210, 1139, 1095, 1022, 970, 882, 799。 ^1H NMR (CDCl_3 , TMS) δ ppm: 9.15 (s 钝, 1 H, 重水交换消失); 3.808 (s, 3 H); 7.03, 6.945 (d, 1 H, $J=7$ Hz); 6.834, 6.749 (dd, 1 H, $J=7$ Hz, $J=2$ Hz); 6.677, 6.51 (d, 1 H, $J=2$ Hz)。

薏苡素乙酸酯: 醋酐吡啶常法乙酰化, 棒状结晶, 熔点 $147-149^{\circ}\text{C}$ (文献 147.5°C)。薏苡素虽无标准样品核对, 但其性质, IR均与文献一致^[4], 故证明为薏苡素无误。

白桦脂酸 (II): 白色针状结晶, 熔点 $284-286^{\circ}\text{C}$ (文献 $275-286^{\circ}\text{C}$ ^[5], $316-318^{\circ}\text{C}$ ^[6])。〔分析〕 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 计算值(%): C, 78.89; H, 10.53。实验值(%): C, 77.36; H, 10.59。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450 (OH), 3000—2500, 1685 ($-\text{COOH}$), 1640 ($\text{C}=\text{C}$)。 ^1H NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{CO} + \text{CDCl}_3$, TMS] δ : 0.978, 0.946, 0.826, 0.763 (s, 15H, 5 CH_3); 1.69 (s, 3 H, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 4.591, 4.715 (s, 钝, 2 H, $\text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$)。

以上数据为Lupane series化合物^[7]。

白桦脂酸甲酯制备: 取样 100 毫克用无水丙酮加氢氧化钾和碘甲烷, 水浴加热甲基化, 乙醇重结晶, 得白色针状晶, 熔点 $213-215^{\circ}\text{C}$ (文献^[6] $223-224^{\circ}\text{C}$)。〔分析〕 $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$ 计算值(%): C, 79.2; H, 10.64。实验值(%): C, 79.6; H, 10.8。MS m/e (相对丰度): M^+ 470 (20), 452 (18), 411 (12), 393 (7), 262 (50), 233 (12), 220 (28), 207 (45), 189 (100), 175 (40), 161 (22), 147 (20), 135 (38), MS 数据与文献一致^[8]。 ^1H NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 0.75, 0.815, 0.907, 0.96 (s, 15H); 1.67 (s, 3 H); 3.67 (s, 3 H); 4.72, 4.603 (d, AB, 2 H, $J=2.2$ Hz); 3.2 (t, H, 3 α)。

白桦脂酸甲酯乙酰化物: 取上述测定 NMR 甲酯回收样品约 30 毫克, 醋酐吡啶常法乙酰化, 乙醇重结晶, 薄层检查为一点, 白色针状结晶, 熔点 $216^{\circ}\text{C}-218^{\circ}\text{C}$ 。 ^{13}C NMR (22.63MHz, CDCl_3 , TMS) δ (PND, 1—30 各碳值): 1. 38.422, 2. 23.755, 3. 80.496, 4. 38.329, 5. 55.49, 6. 18.275, 7. 34.336, 8. 40.706, 9. 50.68, 10. 37.1, 11. 21.317, 12. 25.518, 13. 38.1, 14. 42.2, 15. 30.741, 16. 32.209, 17. 56.5, 18. 47.043, 19. 49.53, 20. 150.05, 21. 29.719, 22. 36.981, 23. 27.956, 24. 16.493, 25. 16.243, 26. 15.97, 27. 14.73, 28. 176.6, 29. 19.398, 30. 109.6。乙酰基碳: 20.954, 170.5。 $-\text{OCH}_3$: 51.24。据Lupane-type三萜碳谱^[9], 指定该衍生物各碳的归属, 可见 $-\text{COOH}$ 基确在碳17位上。此外我们还同可靠样品测定混合熔点不显下降, 红外叠谱一致。因此完全可信化合物 (II) 确是白桦脂酸。

致谢: IR ^1H NMR、 ^{13}C NMR, 元素分析均由我所物理仪器组测定, 白桦脂酸标准样品蒙中国科学院上海有机化学研究所陆仁荣教授惠赠, 标本经陶德定同志鉴定, 吴少波同志协助采样, 谨此谢意。

参 考 文 献

- [1] 江苏新医学院, 1977: 中药大辞典, 下册2123—4370页; 上海人民出版社。
- [2] M. Qudrat-I-Khuda, M. Erfan Ali, and M. Anisur Rahman., 1964, *Soi. Res. (Decca. Pakistan)* 1 (1), 3—13.
- [3] Chung-Shih Tang, Siew. Hoong Chang Dolan Hoo and Karl H. Yanagihara., 1957, *Phytochemistry* 14, 2077—2079.
- [4] Takaji Koyama, Masatoshi Yamato, and Kazuhiko Kubota, 1956., *J. Pharm. ASSOC. (Japan)*. 76, 1002—1005.
- [5] Frank P. Robinson, JR. and Henri Martel., 1970, *Phytochemistry* 9, 907—909.
- [6] Ian Heilbron, and H. M. Bunbury., 1965, *Dictionary of Organic compounds* I, London, Eyre and Spottiswoode.
- [7] K. Yamuguchi, 1970, *《Spectral data of natural Products》* I, Amsterdam London New York. Elsevier publishing company.
- [8] H. Budzikiewicz, J. M. Wilson and Carl Djerassi., 1963, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3688.
- [9] Mochammad Sholichin, Kazuo, Yamasaki. Ryoji Kasai. and Osamu Tanaka., 1980, *Chem. Pharm. Bull* 28 (3), 1006—1008.